



Patent  
Attorney's Docket No. 019519-267

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re Patent Application of )  
)  
Nobuyuki KITA et al. ) Group Art Unit: 1752  
)  
Application No.: 09/662,548 ) Examiner: B. Gilmore  
)  
Filed: September 15, 2000 )  
)  
For: HEAT-SENSITIVE LITHOGRAPHIC )  
PRINTING PLATE PRECURSOR )

5/p  
**RECEIVED**  
JUN 07 2002  
**TC 1700**

**CLAIM FOR CONVENTION PRIORITY**

Assistant Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application in the following foreign country is hereby requested, and the right of priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed:-----

Japanese Patent Application No. 11 264379

Filed: September 17, 1999

In support of this claim, enclosed is a certified copy of said prior foreign application. Said prior foreign application was referred to in the oath or declaration. Acknowledgment of receipt of the certified copy is requested.

Respectfully submitted,

BURNS, DOANE, SWECKER & MATHIS, L.L.P.

Date: June 6, 2002

By: Robert G. Mukai  
Robert G. Mukai  
Registration No. 28,531

P.O. Box 1404  
Alexandria, Virginia 22313-1404  
(703) 836-6620



日 本 国 特 許 庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年 9月17日

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第264379号

出 願 人

Applicant (s):

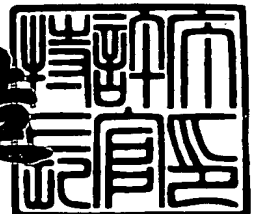
富士写真フイルム株式会社

RECEIVED  
JUN 07 2002  
TC 1700

2001年 2月 9日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3006643

【書類名】 特許願

【整理番号】 P-33228

【提出日】 平成11年 9月17日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B41C 1/055  
G03F 7/004  
G03F 7/038

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 喜多 信行

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 秋山 慶侍

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 大橋 秀和

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100073874

【弁理士】

【氏名又は名称】 萩野 平

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100066429

【弁理士】

【氏名又は名称】 深沢 敏男

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100093573

【弁理士】

【氏名又は名称】 添田 全一

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100105474

【弁理士】

【氏名又は名称】 本多 弘徳

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100090343

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗宇 百合子

【電話番号】 03-5561-3990

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008763

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9723355

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 感熱性平版印刷版用原板

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 インキ受容性表面を有するか又はインキ受容層を塗布した基板上に、（１）ベリリウム、マグネシウム、アルミニウム、珪素、チタン、硼素、ゲルマニウム、スズ、ジルコニウム、鉄、バナジウム、アンチモン及び遷移金属から選択される少なくとも一つの元素の酸化物又は水酸化物のコロイド、（２）親水性樹脂及び（３）光熱変換剤を含む親水層を設けた感熱性平版印刷版用原板。

【請求項 2】 親水性樹脂が親水層固形分の 0. 1 ～ 3 0 重量％であることを特徴とする請求項 1 記載の感熱性平版印刷版用原板。

【請求項 3】 親水性樹脂がヒドロキシ基又はカルボキシ基を有する高分子化合物であることを特徴とする請求項 1 記載の感熱性平版印刷版用原板。

【請求項 4】 親水性樹脂がヒドロキシアルキルアクリレート又はヒドロキシアルキルメタクリレートの単独重合体又は共重合体であることを特徴とする請求項 1 記載の感熱性平版印刷版用原板。

【請求項 5】 コロイドがジ、トリ及び／又はテトラアルコキシ珪素、テトラアルコキシアルミニウム、テトラアルコキシチタン及びテトラアルコキシジルコニウムから選ばれた少なくとも 1 つの化合物の加水分解縮合物からなるゾルであることを特徴とする請求項 1 記載の感熱性平版印刷版用原板。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、現像不要で耐刷性と汚れにくさに優れた感熱性平版印刷版用原板に関する。より詳しくは、デジタル信号に基づいた赤外線又は近赤外線レーザービーム走査露光による画像記録が可能であり、画像記録したものは従来のような現像工程を経ることなしに、そのまま印刷機に装着し印刷することが可能な平版印刷版用原板に関する。

【 0 0 0 2 】

## 【従来の技術】

熱により画像形成し、そのまま処理をしないで印刷機に架けられる平版印刷版用原板については、種々の方法が提案されている。有望な方法の一つは、半導体レーザー、YAGレーザー等の固体高出力赤外線レーザーで露光し、露光部分を光熱変換剤で発熱させ、分解蒸発を起こさせるアブレーションを利用した方法である。

すなわち、親油性基板又は親油性層を有す基板上に親水層を設け、親水層をアブレーション除去する方法である。

## 【0003】

WO94/18005号公報には、親油性レーザー光吸収層の上に架橋した親水層を設け、この親水層をアブレーションする印刷版が開示されている。この親水層は、ポリビニルアルコールをテトラエトキシ珪素の加水分解物で架橋し、二酸化チタン粒子を含有させたものからなり、親水層の強度向上を図ったものである。この技術により耐刷力は向上するが、炭化水素基を有し必ずしも高親水性ではないポリビニルアルコールが親水層の48重量%も占めるため汚れにくさについてはまだ不十分で、さらなる改良が必要である。

## 【0004】

WO98/40212号公報、WO99/19143号公報およびWO99/19144号公報には、インキ受容性層を塗布した基板上に、シリカなどのコロイドをアミノプロピルトリエトキシシランなどの架橋剤で架橋したものを主成分とする親水層を設け、現像なしで印刷機に架けることが可能な平版印刷原板が開示されている。この親水層は、炭化水素基を極力少なくして印刷汚れに対する耐性を高め、架橋剤でコロイドを架橋することにより耐刷力を向上させているが、それでも耐刷力は数千枚と不十分である。

## 【0005】

アブレーションを利用したデジタルダイレクト無処理刷版は、版下からフィルムを介することなく直接に刷版を作ることができ、そのまま印刷機に取り付けて直ちに印刷することが可能であるなど、印刷の合理化と廃棄物削減という大きな利点があるが、処理なしという技術の難しさのため、印刷の基本である汚れにくさあるいは耐刷力のいずれかが損なわれがちで、未だ両者を両立させる技術は開

発されていない。

【 0 0 0 6 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、上記の問題を解決することである。すなわち、処理を行うことなく直接印刷機に装着して印刷することが可能であり、耐刷性に優れ、印刷汚れが発生しにくい感熱性平版印刷版用原板を提供することにある。

【 0 0 0 7 】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記の課題に対して新たな優れた親水層を開発することで、無処理のまま印刷機に架けることが可能で、印刷適性、特に耐刷力および汚れにくさに優れた感熱性平版印刷版用原板ができることを見出し、本発明に至った。

すなわち、本発明は以下の通りである。

【 0 0 0 8 】

1. インキ受容性表面を有するか又はインキ受容層を塗布した基板上に、(1) ベリリウム、マグネシウム、アルミニウム、珪素、チタン、硼素、ゲルマニウム、スズ、ジルコニウム、鉄、バナジウム、アンチモン及び遷移金属から選択される少なくとも一つの元素の酸化物又は水酸化物のコロイド、(2) 親水性樹脂及び(3) 光熱変換剤を含む親水層を設けた感熱性平版印刷版用原板。

【 0 0 0 9 】

2. 親水性樹脂が親水層固形分の 0. 1 ~ 3 0 重量%であることを特徴とする前記 1 記載の感熱性平版印刷版用原板。

【 0 0 1 0 】

3. 親水性樹脂がヒドロキシ基又はカルボキシ基を有する高分子化合物であることを特徴とする前記 1 記載の感熱性平版印刷版用原板。

【 0 0 1 1 】

4. 親水性樹脂がヒドロキシアルキルアクリレート又はヒドロキシアルキルメタクリレートの単独重合体又は共重合体であることを特徴とする前記 1 記載の感熱性平版印刷版用原板。

【 0 0 1 2 】

5. コロイドがジ、トリ及び／又はテトラアルコキシ珪素、テトラアルコキシアルミニウム、テトラアルコキシチタン及びテトラアルコキシジルコニウムから選ばれた少なくとも1つの化合物の加水分解縮合物からなるゾルであることを特徴とする前記 1 記載の感熱性平版印刷版用原板。

【0013】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

【0014】

本発明に使用される親水層は、ベリリウム、マグネシウム、アルミニウム、珪素、チタン、硼素、ゲルマニウム、スズ、ジルコニウム、鉄、バナジウム、アンチモン及び遷移金属から選択された少なくとも一つの元素の酸化物又は水酸化物のコロイド、親水性樹脂および光熱変換剤を含み、湿し水を使用する平版印刷で湿し水に溶けない層である。

これらのコロイドは、上記元素のハロゲン化物やアルコキシ化合物の加水分解および水酸化物の縮合など種々の方法で作られ、上記元素が酸素原子を介して網目状構造を形成すると同時に未結合の水酸基やアルコキシ基を有していて、これらが混在した構造となっている。活性なアルコキシ基や水酸基が多い初期加水分解縮合段階から、反応が進行するにつれ粒子径は大きくなり不活性になる。コロイドの粒子は一般的には 2 nm から 500 nm で、シリカの場合 5 nm から 100 nm の球形のものが本発明では好適である。10 nm から 50 nm の球状粒子が 50 nm から 400 nm の長さに連なったパールネック状のコロイドも用いることができる。

更には、アルミニウムのコロイドのように 100 nm × 10 nm のような羽毛状のものも有効である。

【0015】

本発明の親水層に用いる親水性樹脂としては、例えばヒドロキシ、カルボキシ、ヒドロキシエチル、ヒドロキシプロピル、アミノ、アミノエチル、アミノプロピル、カルボキシメチルなどの親水基を有するものが好ましい。

具体的な親水性樹脂として、アラビアゴム、カゼイン、ゼラチン、澱粉誘導体



、カルボキシメチルセルロース及びそれらのNa塩、セルロースアセテート、アルギン酸ナトリウム、酢酸ビニルマレイン酸コポリマー類、スチレンマレイン酸コポリマー類、ポリアクリル酸及びそれらの塩、ポリメタクリル酸及びそれらの塩、ヒドロキシエチルメタクリレートのホモポリマー及びコポリマー、ヒドロキシエチルアクリレートのホモポリマー及びコポリマー、ヒドロキシプロピルメタクリレートのホモポリマー及びコポリマー、ヒドロキシプロピルアクリレートのホモポリマー及びコポリマー、ヒドロキシブチルメタクリレートのホモポリマー及びコポリマー、ヒドロキシブチルアクリレートのホモポリマー及びコポリマー、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリビニルアルコール、加水分解度が少なくとも60重量%、好ましくは少なくとも80重量%の加水分解ポリビニルアセテート、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラール、ポリビニルピロリドン、アクリルアミドのホモポリマー及びコポリマー、メタクリルアミドのホモポリマー及びポリマー、N-メチロールアクリルアミドのホモポリマー及びコポリマー等を挙げることができる。

【0016】

特に好ましい親水性樹脂はヒドロキシ基含有ポリマーで、具体的には、ヒドロキシエチルアクリレート又はヒドロキシエチルメタクリレートの単独重合体又は共重合体である。

【0017】

これらの親水性樹脂の添加割合は親水層全固形分の0.1～30重量%が好ましく、5～20重量%が特に好まし。この範囲より少なすぎる場合は、耐刷力が十分でなく、この範囲より多すぎる場合は印刷汚れが発生しやすくなる。

【0018】

本発明の親水層に添加する感熱感度を高めるための光熱変換剤としては、700nm以上の光を吸収する物質であればよく、種々の顔料や染料を用いる事ができる。顔料としては、市販の顔料およびカラーインデックス(C. I.) 便覧、「最新顔料便覧」(日本顔料技術協会編、1977年刊)、「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)、「印刷インキ技術」(CMC出版、1984年刊)に記載されている顔料が利用できる。

【 0 0 1 9 】

顔料の種類としては、黒色顔料、褐色顔料、赤色顔料、紫色顔料、青色顔料、緑色顔料、蛍光顔料、金属粉顔料、その他、ポリマー結合色素が挙げられる。具体的には、不溶性アゾ顔料、アゾレーキ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料、フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料、ペリレンおよびペリノン系顔料、チオインジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、染付けレーキ顔料、アジン顔料、ニトロソ顔料、ニトロ顔料、天然顔料、蛍光顔料、無機顔料、カーボンブラック等が使用できる。

【 0 0 2 0 】

これら顔料は表面処理をせずに用いてもよく、表面処理をほどこして用いてもよい。表面処理の方法には親水性樹脂や親油性樹脂を表面コートする方法、界面活性剤を付着させる方法、反応性物質（例えば、シリカゾル、アルミナゾル、シランカップリング剤やエポキシ化合物、イソシアネート化合物等）を顔料表面に結合させる方法等が考えられる。上記の表面処理方法は、「金属石鹸の性質と応用」（幸書房）、「印刷インキ技術」（CMC出版、1984年刊）及び「最新顔料応用技術」（CMC出版、1986年刊）に記載されている。これらの顔料中、赤外線、もしくは近赤外線を吸収するものが、赤外線もしくは近赤外線を発光するレーザでの利用に適する点で特に好ましい。

【 0 0 2 1 】

そのような赤外線又は近赤外線を吸収する顔料としてはカーボンブラック、親水性樹脂でコートされたカーボンブラックやシリカゾルで変性されたカーボンブラックが好適に用いられる。これらの中でも特に水溶性の樹脂と分散しやすく、かつ親水性を損わないものとして、親水性樹脂やシリカゾルで表面がコートされたカーボンブラックが有用である。

【 0 0 2 2 】

顔料の粒径は $0.01\mu\text{m}$ ～ $1\mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましく、 $0.01\mu\text{m}$ ～ $0.5\mu\text{m}$ の範囲にあることが更に好ましい。顔料を分散する方法としては、インク製造やトナー製造等に用いられる公知の分散技術が使用できる。分散機

としては、超音波分散器、サンドミル、アトライター、パールミル、スーパーミル、ボールミル、インペラー、デスパーザー、KDミル、コロイドミル、ダイナトロン、3本ロールミル、加圧ニーダー等が挙げられる。詳細は、「最新顔料応用技術」（CMC出版、1986年刊）に記載がある。

【0023】

染料としては、市販の染料および文献（例えば「染料便覧」有機合成化学協会編集、昭和45年刊）に記載されている公知のものが利用できる。具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラゾロンアゾ染料、アントラキノン染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノンイミン染料、メチン染料、シアニン染料などの染料が挙げられる。これらの染料中、赤外線、もしくは近赤外線を吸収するものが、赤外線もしくは近赤外線を発光するレーザーでの利用に適する点で特に好ましい。

【0024】

赤外線又は近赤外線を吸収する染料としては例えば特開昭58-125246号、特開昭59-84356号、特開昭60-78787号等に記載されているシアニン染料、特開昭58-173696号、特開昭58-181690号、特開昭58-194595号等に記載されているメチン染料、特開昭58-112793号、特開昭58-224793号、特開昭59-48187号、特開昭59-73996号、特開昭60-52940号、特開昭60-63744号等に記載されているナフトキノン染料、特開昭58-112792号等に記載されているスクワリリウム染料、英国特許434,875号記載のシアニン染料や米国特許第4,756,993号記載の染料、米国特許第4,973,572号記載のシアニン染料、特開平10-268512号記載の染料を挙げることができる。

【0025】

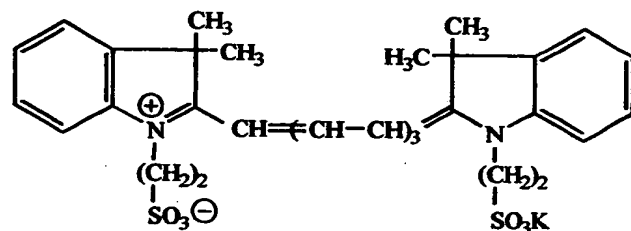
また、染料として米国特許第5,156,938号記載の近赤外吸収増感剤も好適に用いられ、また、米国特許第3,881,924号記載の置換されたアールベンゾ（チオ）ピリリウム塩、特開昭57-142645号（米国特許第4,327,169号）記載のトリメチンチアピリリウム塩、特開昭58-181

051号、同58-220143号、同59-41363号、同59-84248号、同59-84249号、同59-146063号、同59-146061号に記載されているピリリウム系化合物、特開昭59-216146号記載のシアニン染料、米国特許第4,283,475号に記載のペンタメチンチオピリリウム塩等や特公平5-13514号、同5-19702号公報に開示されているピリリウム化合物、エポリン社製E p o l i g h t III-178、E p o l i g h t III-130、E p o l i g h t III-125等も好ましく用いられる。これらの染料の中で、特に好ましい具体例を以下に構造式で列挙する。

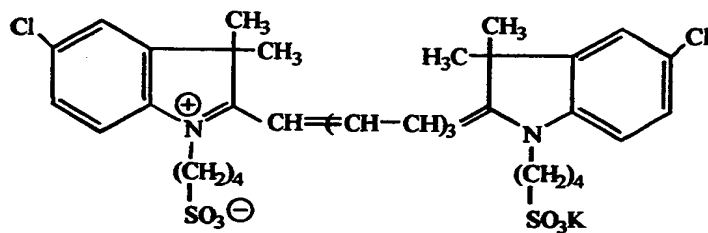
【0026】

【化 1】

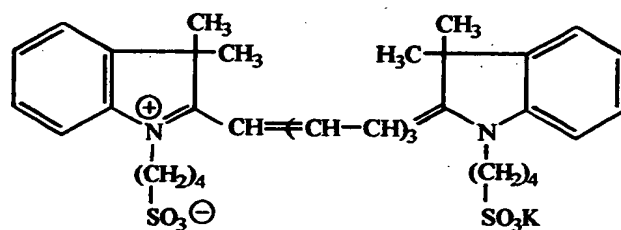
(I-1)



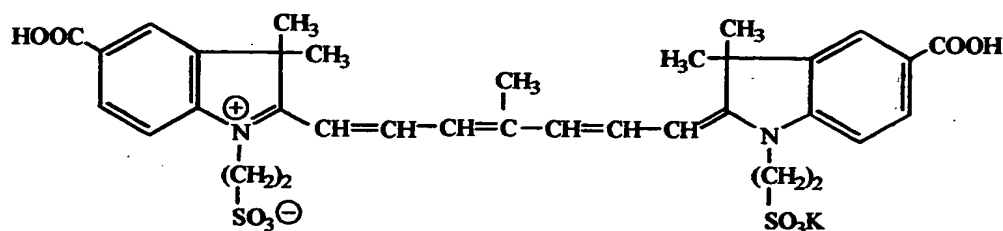
(I-2)



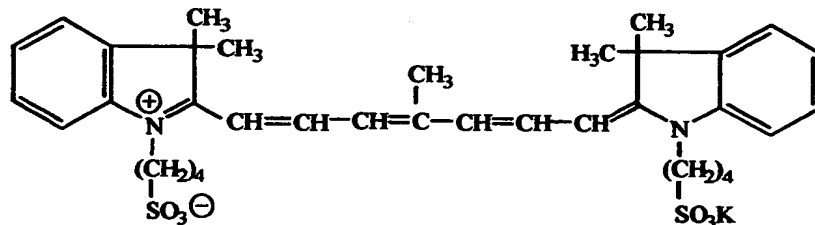
(I-3)



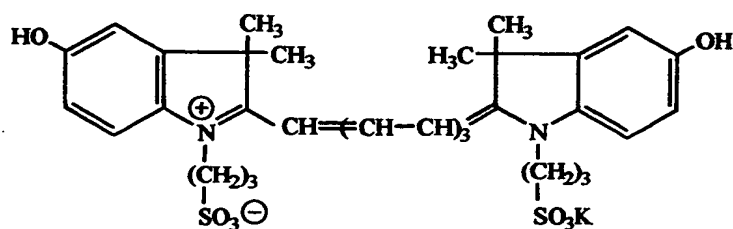
(I-4)



(I-5)



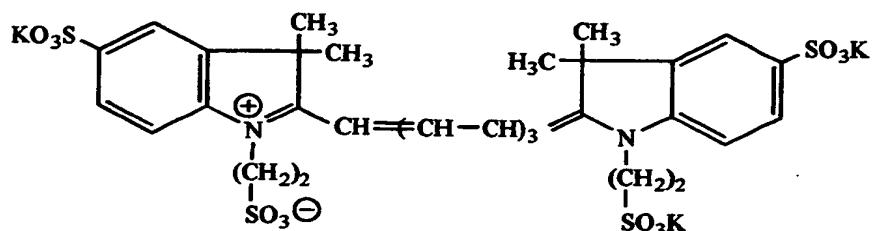
(I-6)



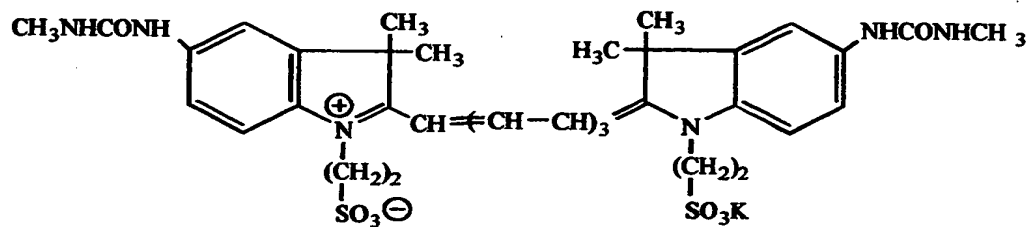
【 0 0 2 7 】

【化 2】

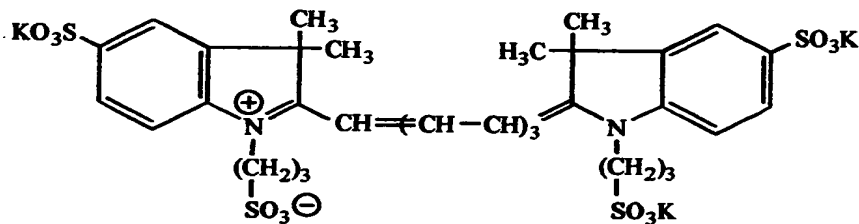
(I-7)



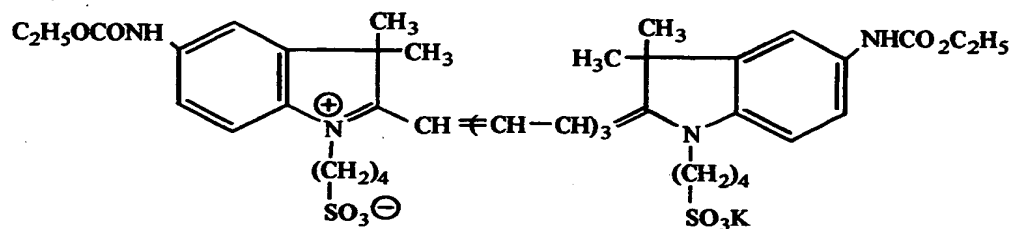
(I-8)



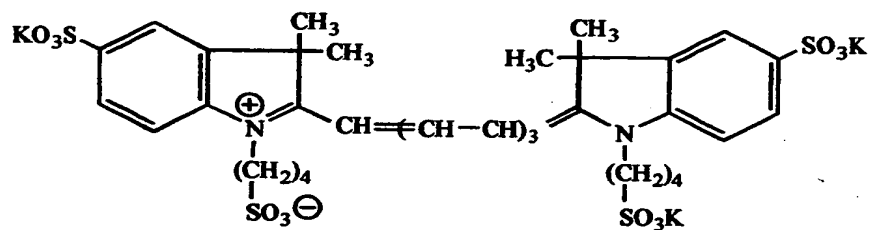
(I-9)



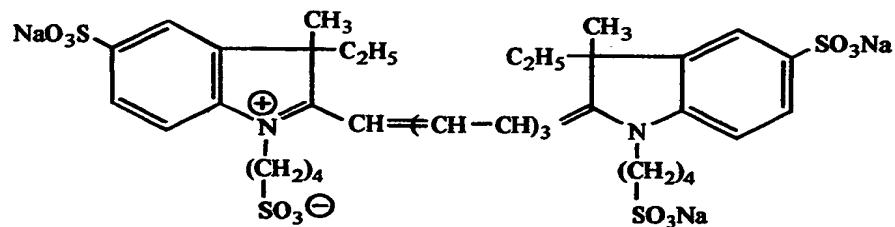
(I-10)



(I-11)



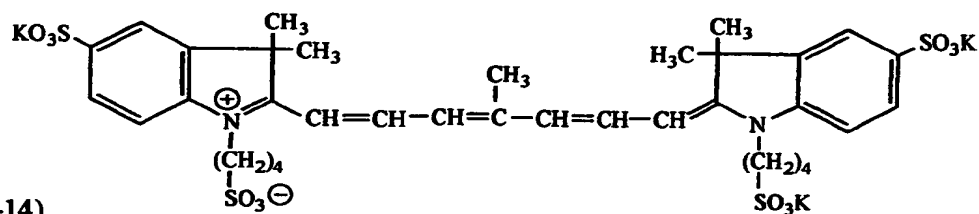
(I-12)



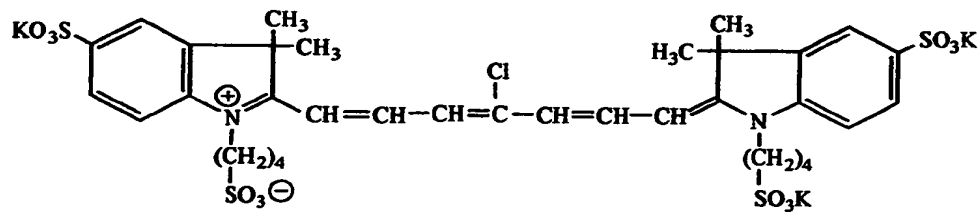
【 0 0 2 8 】

【化 3】

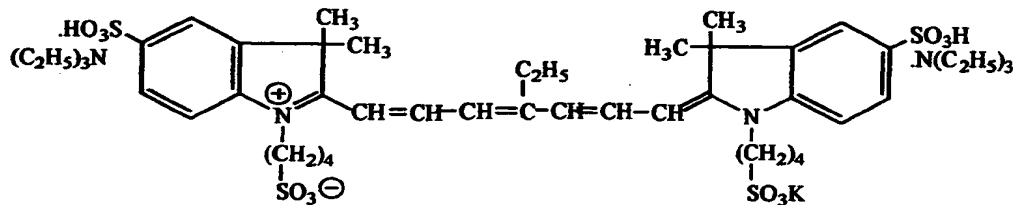
(I-13)



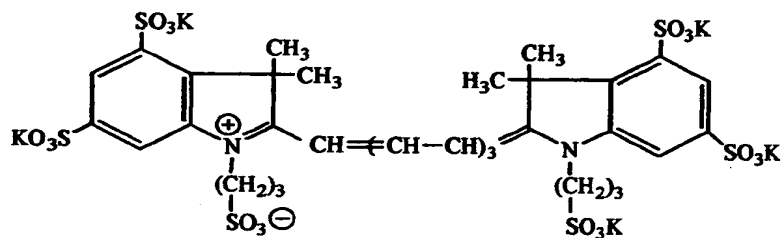
(I-14)



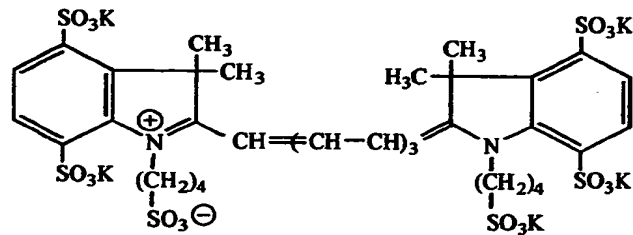
(I-15)



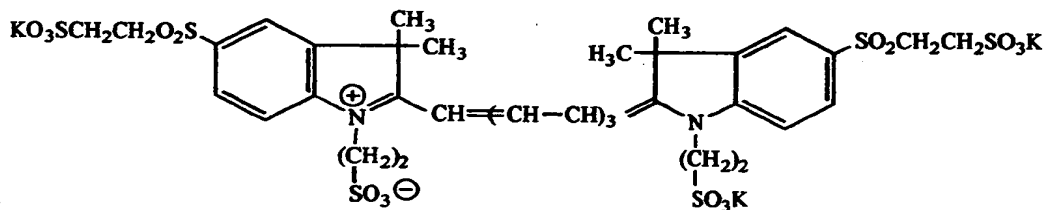
(I-16)



(I-17)



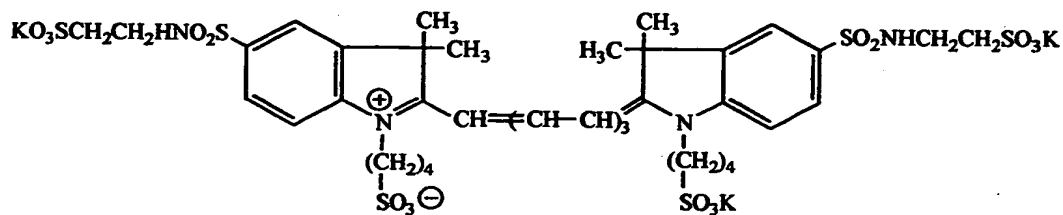
(I-18)



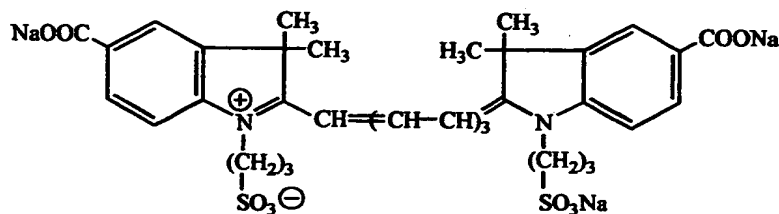
【0029】

【化 4】

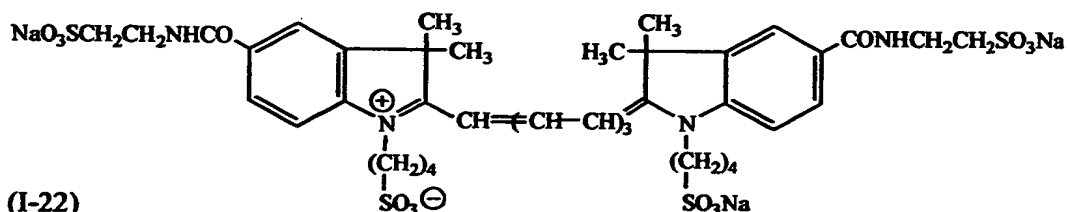
(I-19)



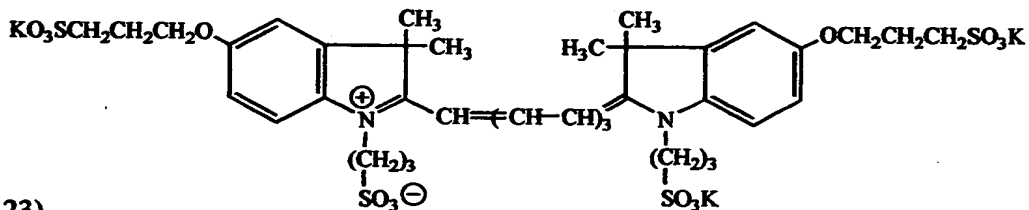
(I-20)



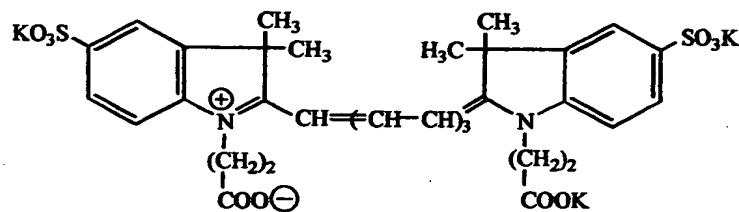
(I-21)



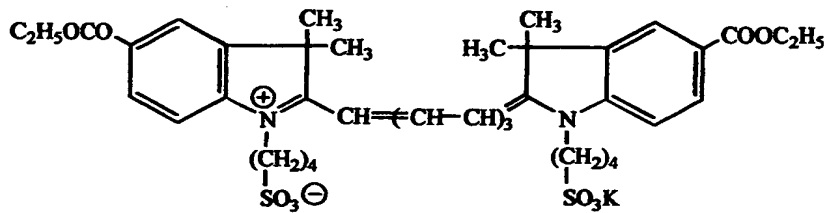
(I-22)



(I-23)



(I-24)

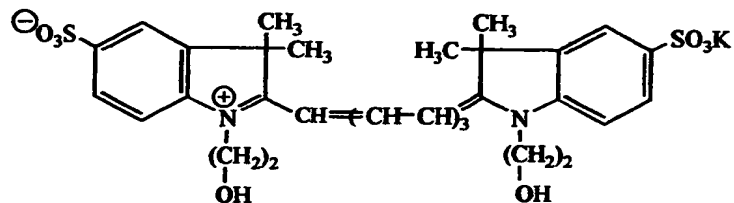


【 0 0 3 0 】

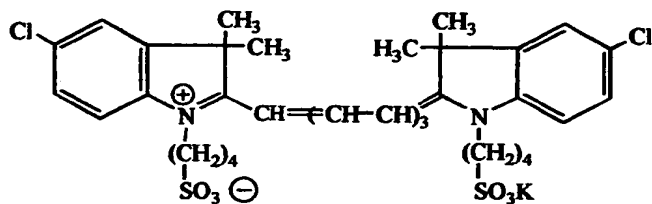


【化 5】

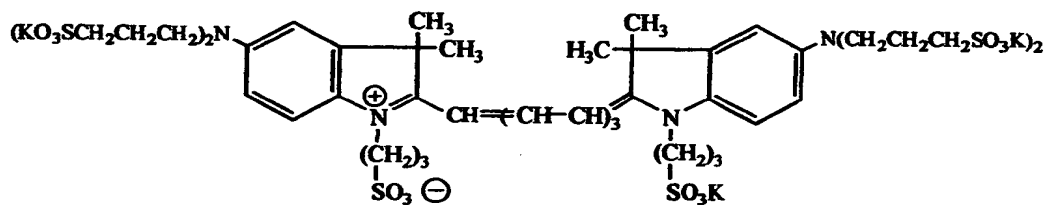
(I-25)



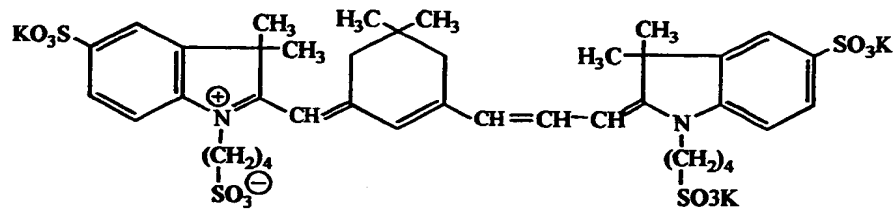
(I-26)



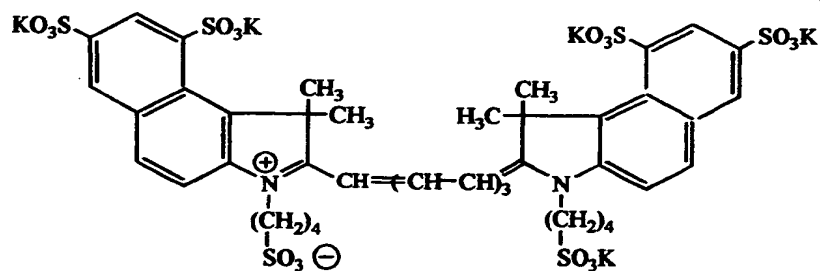
(I-27)



(I-28)



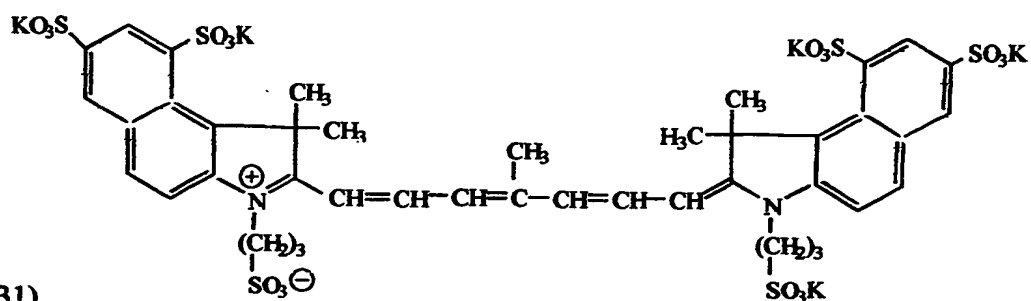
(I-29)



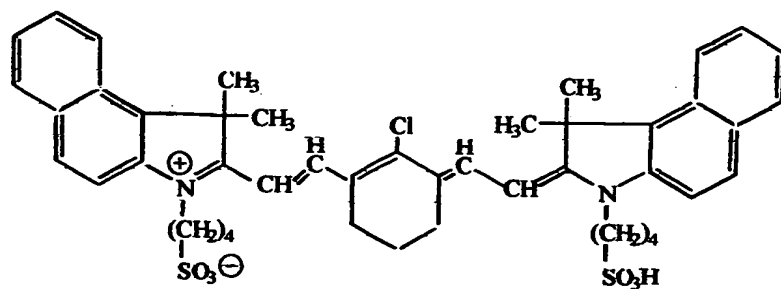
【0 0 3 1】

【化 6】

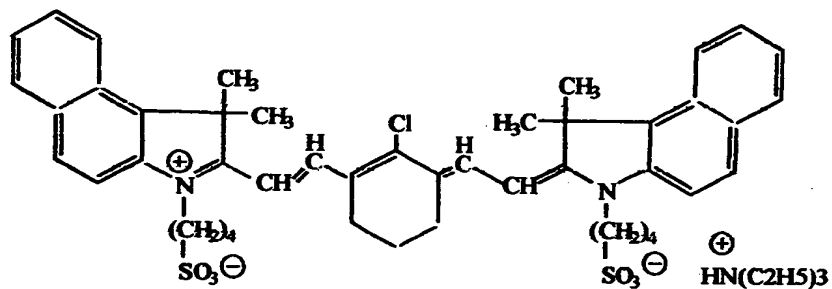
(I-30)



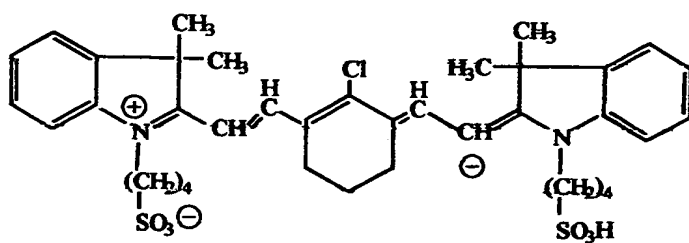
(I-31)



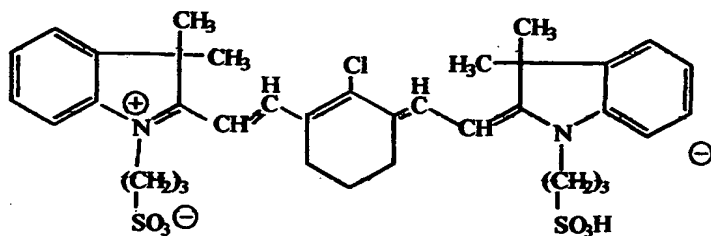
(I-32)



(I-33)



(I-34)



【 0 0 3 2 】

顔料又は染料は、コロイドと親水性樹脂の合計重量の 1 ~ 5 0 %、好ましくは

2～20重量%の割合である。顔料又は染料の添加量が上記範囲より少なすぎると感度が低くなり、また上記範囲より多すぎると層の親水性が損なわれたり、層の耐久性が悪くなる。

【0033】

本発明の親水層には上記のコロイド、親水性樹脂および光熱変換剤の他に、コロイドの架橋を促進する架橋剤を添加しても良い。その様なコロイドの架橋剤としてはテトラアルコキシシランの初期加水分解縮合物、トリアルコキシシリルプロピル-N, N, N-トリアルキルアンモニウムハライド又はアミノプロピルトリアルコキシシランが好ましい。その添加割合は親水層の全固形分の5重量%以下であることが好ましい。

【0034】

さらに、本発明の親水層には、印刷時の耐刷力を増加させる目的で親水性樹脂の架橋剤を添加してもよい。この様な親水性樹脂の架橋剤としては、ホルムアルデヒド、グリオキザール、ポリイソシアネート、テトラアルコキシシランの初期加水分解・縮合物、ジメチロール尿素及びヘキサメチロールメラミンを挙げることができる。

【0035】

さらに、本発明の親水層には、塗布の面状を良化させるため、良く知られたフッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤、ポリオキシエチレン系界面活性剤などを添加しても良い。

【0036】

本発明の親水層の塗布厚みは0.1  $\mu\text{m}$ から3  $\mu\text{m}$ であることが好ましい。より好ましくは、0.5  $\mu\text{m}$ から2  $\mu\text{m}$ である。薄すぎると、親水層の耐久性が劣り、印刷時の耐刷力が劣る。また厚すぎると、親水層をアブレーション的に下層のインキ受容層から剥離させるのに、多大なエネルギーを要し、レーザーで露光する場合長時間の描画時間が必要になり、刷版を製造する生産性が低下する。一般的な市販の半導体レーザーを用いて描画した場合に、約0.5  $\mu\text{m}$ の厚さで300～400  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ のエネルギーを、約1.5  $\mu\text{m}$ の厚さで400～500  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ のエネルギーを要する。

【 0 0 3 7 】

本発明に使用するインキ受容性表面を有するか又はインキ受容層を塗布される基板としては、寸度的に安定な板状物が用いられる。紙、親油性のプラスチック（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等）がラミネートされた紙、金属板（例えば、アルミニウム、亜鉛、銅、ニッケル、ステンレス鋼板等）、プラスチックフィルム（例えば、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等）、上記の金属がラミネート又は蒸着された紙もしくはプラスチックフィルム等が含まれる。

【 0 0 3 8 】

好ましい基板は、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリカーボネイトフィルム、アルミニウム又は鋼板、もしくは親油性のプラスチックフィルムがラミネートされているアルミニウム又は鋼板である。

【 0 0 3 9 】

本発明に使用されるアルミニウム板は、従来より公知公用の素材のアルミニウム板を適宜利用することができる。

【 0 0 4 0 】

アルミニウム板を使用するに先立ちその表面を粗面化することが好ましい。粗面化により有機高分子からなるインキ受容層と塗布した場合、基板との接着性が容易に確保できる。粗面化は、公知公用のアルミニウム板表面処理技術を用いることができる。

【 0 0 4 1 】

本発明の基板の表面にインキ受容層として塗布される有機高分子としては、溶媒に可溶であり、かつ親油性の被膜を形成できるものである。更には、上層である親水層の塗布溶媒に不溶であることが望ましいが、場合によっては一部上層の塗布溶媒に膨潤するものが、上層との接着性に優れ望ましい場合がある。その他、上層の塗布溶媒に可溶な有機高分子を用いる場合には、予め架橋剤を添加する等の工夫をして硬化させておくことが望ましい。

## 【0042】

有用な有機高分子としては、ポリエステル、ポリウレタン、ポリウレア、ポリイミド、ポリシロキサン、ポリカーボネート、フェノキシ樹脂、エポキシ樹脂、フェノール・ホルムアルデヒド樹脂、アルキルフェノール・ホルムアルデヒド樹脂、ポリビニルアセテート、アクリル樹脂及びその共重合体、ポリビニルフェノール、ポリビニルハロゲン化フェノール、メタクリル樹脂及びその共重合体、アクリルアミド共重合体、メタクリルアミド共重合体、ポリビニルフォルマール、ポリアミド、ポリビニルブチラール、ポリスチレン、セルロースエステル樹脂、ポリ塩化ビニルやポリ塩化ビニリデン等を挙げることができる。これらの中で、より好ましい化合物として、側鎖にヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホンアミド基やトリアルコキシシリル基を有する樹脂が基板や上層の親水層との接着性に優れ、かつ場合によって架橋剤で容易に硬化するので望ましい。その他、アクロニトリル共重合体、ポリウレタン、側鎖にスルホンアミド基を有する共重合体や側鎖にヒドロキシ基を有する共重合体をジアゾ樹脂によって光硬化させたものが好ましい。

## 【0043】

その他フェノール、クレゾール（*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、*m/p*混合クレゾール）、フェノール／クレゾール（*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、*m/p*混合クレゾール）、フェノール変性キシレン、*tert*-ブチルフェノール、オクチルフェノール、レゾルシノール、ピロガロール、カテコール、クロロフェノール（*m*-Cl、*p*-Cl）、ブロモフェノール（*m*-Br、*p*-Br）、サリチル酸、フロログルシノールなどのホルムアルデヒドとの縮合のノボラック樹脂及びレゾール樹脂、さらに上記フェノール類化合物とアセトンとの縮合樹脂などが有用である。

## 【0044】

その他の好適な高分子化合物として以下（1）～（12）に示すモノマーをその構成単位とする通常1万～20万の分子量を持つ共重合体を挙げることができる。

（1）芳香族ヒドロキシ基を有するアクリルアミド類、メタクリルアミド類、

アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類およびヒドロキシスチレン類、例えばN-(4-ヒドロキシフェニル)アクリルアミドまたはN-(4-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、o-、m-およびp-ヒドロキシスチレン、o-、m-およびp-ヒドロキシフェニルアクリレートまたはメタクリレート、

(2) 脂肪族ヒドロキシ基を有するアクリル酸エステル類およびメタクリル酸エステル類、例えば、2-ヒドロキシエチルアクリレートまたは2-ヒドロキシエチルメタクリレート、

(3) アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸フェニル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸-2-クロロエチル、アクリル酸4-ヒドロキシブチル、グリシジルアクリレート、N-ジメチルアミノエチルアクリレートなどの(置換)アクリル酸エステル、

【0045】

(4) メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸アミル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸-2-クロロエチル、メタクリル酸4-ヒドロキシブチル、グリシジルメタクリレート、N-ジメチルアミノエチルメタクリレートなどの(置換)メタクリル酸エステル、

(5) アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-エチルメタクリルアミド、N-ヘキシルアクリルアミド、N-ヘキシルメタクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド、N-シクロヘキシルメタクリルアミド、N-ヒドロキシエチルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチルメタクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド、N-フェニルメタクリルアミド、N-ベンジルアクリルアミド、N-ベンジルメタクリルアミド、N-ニトロフェニルアクリルアミド、N-ニトロフェニルメタクリルアミド、N-エチル-N-フェニルアクリルアミドお

よびN-エチル-N-フェニルメタクリルアミドなどのアクリルアミド  
もしくはメタクリルアミド、

【0046】

(6) エチルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、ヒドロキシ  
エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、オク  
チルビニルエーテル、フェニルビニルエーテルなどのビニルエーテル類、

(7) ビニルアセテート、ビニルクロロアセテート、ビニルブチレート、安息  
香酸ビニルなどのビニルエステル類、

(8) スチレン、メチルスチレン、クロロメチルスチレンなどのスチレン類、

(9) メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、プロピルビニルケトン、フ  
ェニルビニルケトンなどのビニルケトン類、

(10) エチレン、プロピレン、イソブチレン、ブタジエン、イソプレンなど  
のオレフィン類、

(11) N-ビニルピロリドン、N-ビニルカルバゾール、4-ビニルピリジ  
ン、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなど、

【0047】

(12) N-(o-アミノスルホニルフェニル)アクリルアミド、N-(m-  
アミノスルホニルフェニル)アクリルアミド、N-(p-アミノスルホニルフェ  
ニル)アクリルアミド、N-[1-(3-アミノスルホニル)ナフチル]アクリ  
ルアミド、N-(2-アミノスルホニルエチル)アクリルアミドなどのアクリル  
アミド類、N-(o-アミノスルホニルフェニル)メタクリルアミド、N-(m-  
アミノスルホニルフェニル)メタクリルアミド、N-(p-アミノスルホニル  
フェニル)メタクリルアミド、N-[1-(3-アミノスルホニル)ナフチル]  
メタクリルアミド、N-(2-アミノスルホニルエチル)メタクリルアミドなど  
のメタクリルアミド類、また、o-アミノスルホニルフェニルアクリレート、m-  
アミノスルホニルフェニルアクリレート、p-アミノスルホニルフェニルアク  
リレート、1-(3-アミノスルホニルフェニルナフチル)アクリレートなどの  
アクリル酸エステル類などの不飽和スルホンアミド、o-アミノスルホニルフェ  
ニルメタクリレート、m-アミノスルホニルフェニルメタクリレート、p-アミ

ノスルホニルフェニルメタクリレート、1-(3-アミノスルホニルフェニルナフチル)メタクリレートなどのメタクリル酸エステル類などの不飽和スルホンアミド。

【0048】

これらの有機高分子を適当な溶媒に溶解させて、基板上に塗布乾燥させインキ受容層を基板上に設けることができる。有機高分子単独を溶媒に溶解させ用いることもできるが、架橋剤、接着助剤、着色剤、無機または有機の微粒子、塗布面状改良剤、可塑剤を必要に応じて添加することができる。

その他、このインキ受容層には、感度を高めるための光熱変換剤や露光後のプリントアウト画像を形成させるための加熱発色系あるいは消色系が添加されてもよい。

【0049】

具体的な有機高分子を架橋させる架橋剤として、ジアゾ樹脂、芳香族アジド化合物、エポキシ樹脂、イソシアネート化合物、ブロックイソシアネート化合物、テトラアルコキシ珪素の初期加水分解縮合物、グリオキザール、アルデヒド化合物やメチロール化合物を挙げることができる。

【0050】

接着助剤としては、上記のジアゾ樹脂が基板及び親水層との接着に優れるが、この他にシランカップリング剤、イソシアネート化合物、チタン系カップリング剤も有用である。

【0051】

着色剤としては、通常の染料や顔料が用いられるが、特にローダミン6G塩化物、ローダミンB塩化物、クリスタルバイオレット、マラカイトグリーンシュウ酸塩、オキサジン4パークロレート、キニザリン、2-( $\alpha$ -ナフチル)-5-フェニルオキサゾール、クマリン-4が挙げられる。他の染料として具体的には、オイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505（以上、オリエント化学工業（株）製）、ピクトリアピュアブルー、クリスタルバイオレット（CI



42555)、メチルバイオレット(CI 42535)、エチルバイオレット、メチレンブルー(CI 52015)、パテントピュアブルー(住友三国化学社製)、ブリリアントブルー、メチルグリーン、エリスリシンB、ベーシックフクシン、m-クレゾールパープル、オーラミン、4-p-ジエチルアミノフェニルイミナフトキノン、シアノー-p-ジエチルアミノフェニルアセトアニリドなどに代表されるトリフェニルメタン系、ジフェニルメタン系、オキサジン系、キサンテン系、イミノナフトキノン系、アゾメチン系またはアントラキノンの染料あるいは特開昭62-293247号公報、特願平7-335145号公報に記載されている染料を挙げることができる。

上記色素は、インキ受容層中に添加される場合は受容層の全固形分に対し、通常約0.02~10重量%、より好ましくは約0.1~5重量%の割合ある。

#### 【0052】

更に塗布面状改良剤としてよく知られた化合物であるフッ素系界面活性剤やシリコン系界面活性剤も用いることができる。具体的にはパーフルオロアルキル基やジメチルシロキサン基を有する界面活性剤が塗布面上を整えることで有用である。

#### 【0053】

本発明で用いることができる無機又は有機の微粉末としては10nmから100nmまでのコロイダルシリカやコロイダルアルミニウム、更にはこれらのコロイドより大きい粒径の不活性粒子、例えば、シリカ粒子、表面疎水化したシリカ粒子、アルミナ粒子、二酸化チタン粒子、その他重金属粒子、クレーやタルク等を挙げることができる。これらの無機又は有機の微粉末をインキ受容層中に添加することによって、上層の親水層との接着性を改良し、印刷における耐刷力を増加させる効果がある。インキ受容層中におけるこれらの微粉末の添加割合は、全量の80重量%以下で好ましくは40重量%以下である。

#### 【0054】

更に、本発明のインキ受容層中には必要に応じ、塗膜の柔軟性等を付与するために可塑剤が加えられる。例えば、ポリエチレングリコール、クエン酸トリブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジオ

クチル、リン酸トリクレジル、リン酸トリブチル、リン酸トリオクチル、オレイン酸テトラヒドロフルフリル、アクリル酸又はメタクリル酸のオリゴマー及びポリマー等が用いられる。

【 0 0 5 5 】

更に、本発明のインキ受容層中には露光したとき画像部と非画像部を鮮明にするため発色系又は消色系の化合物が添加されることが好ましい。例えば、ジアゾ化合物やジフェニルヨードニウム塩のような熱酸発生剤と共にロイコ染料（ロイコマラカイトグリーン、ロイコクリスタルバイオレット、クリスタルバイオレットのラクトン体等）やPH変色染料（例えば、エチルバイオレット、ピクトリアプアーブルーBOH等の染料）が用いられる。その他、EP 8 9 7 1 3 4 号明細書に記載されているような、酸発色染料と酸性バインダーの組み合わせも有効である。この場合、加熱によって染料を形成している会合状態の結合が切れ、ラクトン体が形成して有色から無色に変化する。

これらの発色系の添加割合は受容層中の全量に対し 1 0 重量%以下好ましくは 5 重量%以下である。

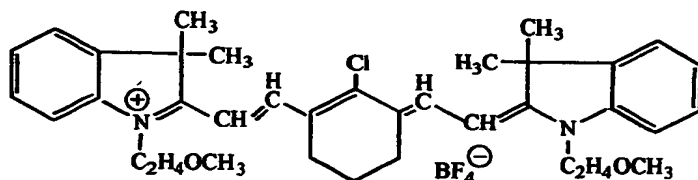
【 0 0 5 6 】

更に、本発明のインキ受容層には感熱感度を高めるために、光熱変換剤を添加してもよい。光熱変換剤としては、前記の赤外線吸収染料や顔料であってもよいが、この場合には親油性の染料や顔料が好ましい。特に好ましいものは、カーボンブラックやシアニン染料のうちの親油性のものである。以下にその親油性シアニン染料の具体的な化合物を挙げる。

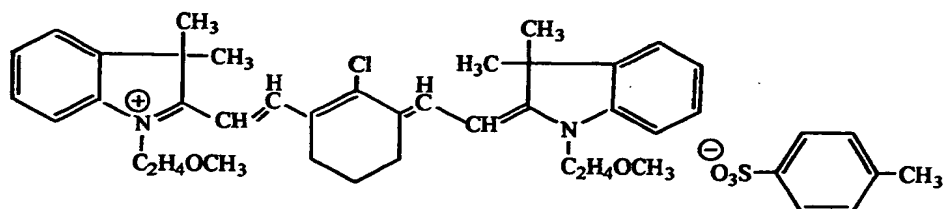
【 0 0 5 7 】

【化 7】

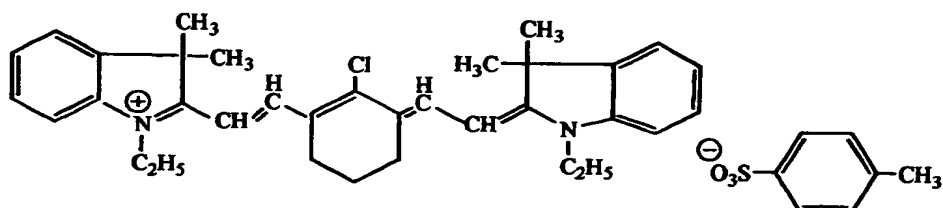
(I-35)



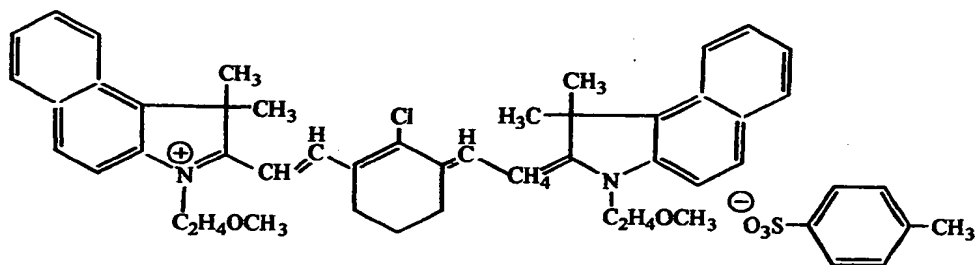
(I-36)



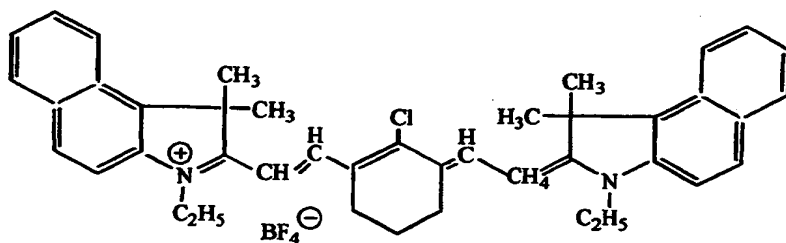
(I-37)



(I-38)



(I-39)



【0058】

インキ受容層への光熱変換剤の添加割合は、インキ受容層の全量の20重量%以下が好適で、15重量%以下である。顔料又は染料の添加量が上記範囲より多すぎると層の耐久性が低下する。

【0059】

上記インキ受容層を塗布する溶媒としてはアルコール類（メタノール、エタノール）

ール、プロピルアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル等)、エーテル類(テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロピラン等)、ケトン類(アセトン、メチルエチルケトン、アセチルアセトン等)、エステル類(酢酸メチル、エチレングリコールモノメチルモノアセテート等)、アミド類(ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、ピロリドン、N-メチルピロリドン等)、ガンマーブチロラクトン、乳酸メチル、乳酸エチル等を用いることができる。これらの溶媒は単独あるいは混合状態で使用される。塗布液を調製する場合、溶媒中の上記インキ受容層構成成分(添加剤を含む全固形分)の濃度は、好ましくは1~50重量%である。その他、上記のような有機溶媒からの塗布ばかりでなく、水性エマルジョンからも被膜を形成させることができる。この場合の濃度は5重量%から50重量%が好ましい。

## 【0060】

本発明でのインキ受容層の塗布乾燥後の厚みは、特に限定的ではないが0.1  $\mu\text{m}$ 以上あればよい。金属板上に設ける場合には断熱層としての役目をも有するので0.5  $\mu\text{m}$ 以上が望ましい。インキ受容層が薄すぎると発熱した熱が金属板の方に発散し、感度が低下する。その上親水性の金属板の場合には、インキ受容層に耐摩耗性が要求されるため、耐刷力を確保できなくなる。親油性のプラスチックフィルムを基板として使用する場合には、インキ受容層は上層との接着層としての役目を果たすことができればよいので、その塗布量は金属板の時より少なくてもよく、0.05  $\mu\text{m}$ 以上が好ましい。

## 【0061】

本発明の感熱性平版印刷用原板は、アブレーションによるカスの飛散の抑制及び親油性物質による親水層汚染の防止のため、親水層の上に水溶性樹脂からなるオーバーコート層を設けることができる。

## 【0062】

本発明に使用される水溶性オーバーコート層は印刷時容易に除去できるもので

あり、水溶性の有機又は無機の高分子化合物から選ばれた樹脂を含有する。ここで用いる水溶性の有機又は無機の高分子化合物としては、塗布乾燥によってできた被膜がフィルム形成能を有するもので、具体的には、ポリ酢酸ビニル（但し加水分解率 65% 以上のもの）、ポリアクリル酸及びそのアルカリ金属塩あるいはアミン塩、ポリアクリル酸共重合体及びそのアルカリ金属塩又はアミン塩、ポリメタクリル酸及びそのアルカリ金属塩又はアミン塩、ポリメタクリル酸共重合体及びそのアルカリ金属塩又はアミン塩、ポリアクリルアミド及びその共重合体、ポリヒドロキシエチルアクリレート、ポリビニルピロリドン及びその共重合体、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルメチルエーテル／無水マレイン酸共重合体、ポリ-2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸及びそのアルカリ金属塩又はアミン塩、ポリ-2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸共重合体及びそのアルカリ金属塩あるいはアミン塩、アラビアガム、繊維素誘導体（例えば、カルボキシメチルセルローズ、カルボキシエチルセルローズ、メチルセルローズ等）及びその変性体、ホワイテデキストリン、プルラン、酵素分解エーテル化デキストリン等を挙げることができる。また、目的に応じて、これらの樹脂を二種以上混合して用いることもできる。

#### 【0063】

その他、オーバーコート層には塗布の均一性を確保する目的で、水溶液塗布の場合には主に非イオン系界面活性剤を添加することができる。このような非イオン界面活性剤の具体例としては、ソルビタントリステアレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタントリオレート、ステアリン酸モノグリセリド、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンドデシルエーテル等を挙げることができる。

上記非イオン界面活性剤のオーバーコート層の全固形物中に占める割合は、0.05～5重量%が好ましく、より好ましくは1～3重量%である。

#### 【0064】

さらに本発明のオーバーコート層には、感熱感度を高めるため光熱変換剤を添加しても良い。オーバーコート層に添加できる光熱変換剤としては、前記の赤外線吸収染料又は顔料でよいが、前記親水層に添加するのに適していた水溶性シア

ニン染料が好ましい。

【0065】

顔料又は染料は、オーバーコート層の全固形分の1～70重量%、好ましくは2～50重量%、染料の場合、特に好ましくは2～30重量%、顔料の場合、特に好ましくは20～50重量%の割合である。本発明では、親水層に光熱変換剤を添加しているため、必要に応じてオーバーコート層に光熱変換剤を添加する場合もその量を少なく設定することができる。

【0066】

本発明に用いるオーバーコート層の厚みは0.05  $\mu\text{m}$ から4.0  $\mu\text{m}$ が好ましく、更に好ましい範囲は0.1  $\mu\text{m}$ から1.0  $\mu\text{m}$ である。厚すぎると、印刷時オーバーコート層を除去するのに時間がかかり、また多量に溶けだした水溶性樹脂が湿し水に影響を与え、印刷時ローラストリップが発生したり、インキが画像部に着肉しない等の悪影響が出てくる。また薄すぎると皮膜性が損なわれる場合がある。

【0067】

本発明の感熱性平版印刷用原板は熱により画像形成される。具体的には、熱記録ヘッド等による直接画像様記録、赤外線レーザーによる走査露光、キセノン放電灯などの高照度フラッシュ露光や赤外線ランプ露光などが用いられるが、波長700～1200 nmの赤外線を放射する半導体レーザー、YAGレーザー等の固体高出力赤外線レーザーによる露光が好適である。

画像露光された本発明の印刷用原板は、それ以上の処理なしに印刷機に装着することができる。インキと湿し水を用いて印刷を開始すると、オーバーコート層は湿し水によって除去されると同時に露光部の親水層も除去され、その下のインキ受容層にインキが着肉し印刷が開始される。

【0068】

【実施例】

以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0069】

## 実施例 1

## 【0070】

## (インキ受容層用有機高分子の合成)

攪拌機、冷却管、滴下ロートを備えた200ml三ツ口フラスコに、N-(p-アミノスルホニルフェニル)メタクリルアミド4.61g(0.0192モル)、メタクリル酸エチル2.94g(0.0258モル)、アクリロニトリル0.80g(0.015モル)及びN,N-ジメチルアセトアミド20gを入れ、湯水浴により65℃に加熱しながら攪拌した。この混合物にV-65(和光純薬(株)製)0.15gを加え65℃に保ちながら窒素気流下2時間攪拌した。この反応混合物にさらにN-(p-アミノスルホニルフェニル)メタクリルアミド4.61g、メタクリル酸エチル2.94g、アクリロニトリル0.80g、N,N-ジメチルアセトアミド及び重合開始剤V-65(和光純薬(株)製)0.15gの混合物を2時間かけて滴下ロートにより滴下した。滴下終了後さらに65℃で2時間攪拌した。反応終了後メタノール40gを加え冷却し、水2Lに攪拌下投入し、30分間攪拌した後ろ過乾燥する事により15gの白色固体を得た。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによりこのN-(p-アミノスルホニルフェニル)メタクリルアミド共重合体の重量平均分子量(ポリスチレン標準)を測定したところ53,000であった。

## 【0071】

## (インキ受容性の基板の作製)

公知の方法で砂目立て、陽極酸化およびケイ酸ソーダ溶液処理を施したアルミニウム板(材質JISA1050、厚さ0.24mm)に、上記のN-(p-アミノスルホニルフェニル)メタクリルアミド共重合体3g、ガンマーブチロラクトン9.5g/乳酸メチル3g/メチルエチルケトン22.5g/プロピレングリコールモノメチルエーテル22gからなる塗布液を、塗布液量が24ml/m<sup>2</sup>になるようバーコーターで塗布した。その後、100℃、1分間加熱乾燥させ、乾燥塗布量約1g/m<sup>2</sup>のインキ受容層を有するアルミニウム基板を作製した。

## 【0072】

## (感熱性平版印刷用原板の作製)

ポリ-2-ヒドロキシエチルメタクリレート (重量平均分子量 250,000) の 10% エチレングリコールモノメチルエーテル溶液 1 g、メタノールシリカ (日産化学製: 粒子径 10~20 nm のシリカ粒子を 30 重量% 含有するメタノール溶液からなるコロイド) 3 g、本明細書に記載のシアニン染料 (I-33) 0.08 g 及びメタノール 16 g からなる溶液を上記インキ受容層を塗布したアルミニウム基板の上に塗布し、100℃、1 分間乾燥させて、乾燥塗布重量約 1 g/m<sup>2</sup> の親水層をインキ受容層の上に設けた。

【0073】

## (平版印刷版の製版および印刷)

上記の平版印刷用原板をカナダ CREO 社製 40W トレンドセッター (40W の 830 nm 半導体レーザーを搭載したプレートセッター) に取付け、300 mJ/cm<sup>2</sup> のエネルギーで露光した。露光した原板をそれ以上の処理をしないでそのままハリス印刷機に取付け、エッチ液含有 10 容量% イソプロピルアルコール水溶液からなる湿し水とインキを用いて印刷したところ、10,000 部の汚れない良好な印刷物が得られた。

【0074】

## 実施例 2

実施例 1 のメタノールシリカ 3 g に代えて、グラスカ 401 (日板研究所製:  $ZrO_2 \cdot SiO_2$  からなる 20 重量% のメタノールコロイド溶液) 4.5 g を用いた以外は実施例 1 と同様にして感熱性平版印刷用原板を得た。この原板を実施例 1 と同様に露光し、ハリス印刷機で印刷したところ、10,000 部の汚れない良好な印刷物が得られた。

【0075】

## 実施例 3

実施例 1 の 2-ヒドロキシエチルメタクリレートホモポリマーの 10% エチレングリコールモノメチルエーテル溶液 1 g に代えて、2-ヒドロキシエチルメタクリレート/メチルメタクリレート (70/30 重量%) からなる共重合体 (重量平均分子量 200,000) の 10% エチレングリコールモノメチルエーテル



溶液 1 g を用いた以外は実施例 1 と同様にして感熱性平版印刷用原板を得た。この原板を実施例 1 と同様に露光し、ハリス印刷機で印刷したところ、15,000 部の汚れのない良好な印刷物が得られた。

【0076】

#### 実施例 4

実施例 1 の 2-ヒドロキシエチルメタクリレートホモポリマーの 10% エチレングリコールモノメチルエーテル溶液 1 g の代りに、2-ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸 (90/10 重量%) からなる共重合体 (重量平均分子量 300,000) の 10% エチレングリコールモノメチルエーテル溶液 2 g を用いた以外は実施例 1 と同様にして感熱性平版印刷用原板を得た。この原板を実施例 1 と同様に露光し、ハリス印刷機で印刷したところ、20,000 部の汚れのない良好な印刷物が得られた。

【0077】

#### 実施例 5

実施例 1 のインキ受容性層を塗布した基板上に、下記処方の親水層を塗布して感熱性平版印刷用原板を得た。

(親水層処方 2)

メタノールシリカ (実施例 1 と同じ)	4.5 g
ポリ-2-ヒドロキシエチルメタクリレートの 10% エチレングリコールモノメチルエーテル溶液 (実施例 1 と同じ)	1.5 g
本明細書記載のシアニン染料 (I-34)	0.10 g
メタノール	16 g

この印刷用原板は親水層の乾燥塗布重量が約  $1.5 \text{ g/m}^2$  であった。この原板を実施例 1 と同じプレートセッターにて  $450 \text{ mJ/cm}^2$  のエネルギーで露光した。次いで原板をハリス印刷機に取付け、エッチ液含有 10 容量% イソプロピルアルコール水溶液からなる湿し水とインキを用いて印刷したところ、25,000 部の良好な印刷物が得られた。

【0078】

#### 実施例 6

実施例 1 の感熱性平版印刷用原板の上に、下記処方 of オーバーコート層を塗布した。次いで、 $100^{\circ}\text{C}$ 、2 分間乾燥させて、乾燥塗布重量約  $0.6 \text{ g/m}^2$  のオーバーコート層を親水層の上に設けた感熱性平版印刷用原板を作製した。

(オーバーコート層処方)

ポリアクリル酸 (重量平均分子量 25,000)	1.0 g
ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル	0.025 g
水	19 g

この原板を実施例 1 と同様にして露光した。露光後の版面観察で、アブレーションにより親水層が飛散した形跡はほとんどなく、飛散が抑制されていることが分かった。次いで実施例 1 と同様にハリス印刷機で印刷したところ、10,000 部の汚れのない良好な印刷物が得られた。印刷機に取り付ける際に指が触った部分でも、指紋状の汚れが発生することはなかった。

【0079】

実施例 7 ~ 11

実施例 1 の N - (p - アミノスルホニルフェニル) メタクリルアミド共重合体の代りに、実施例 7 ではフェノキシ樹脂 (商品名フェノトート YP - 50 : 東都化成 (株) 製)、実施例 8 ではポリビニルホルマール樹脂 (商品名デンカホルマール # 200 : 電気化学工業 (株) 製)、実施例 9 ではポリウレタン樹脂 (商品名エスタン # 5715 : モンサント社製)、実施例 10 では飽和共重合ポリエステル樹脂 (商品名ケミット K - 1294 : 東レ (株) 製)、そして実施例 11 ではメチルメタクリレート / メタクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン (60 / 40 重量%) 共重合体 (平均重量分子量 85,000) を用いた。各樹脂 3.0 g をメチルエチルケトン 37 g とプロピレングリコールモノメチルエーテル 20 g からなる混合溶媒に溶解し、更にメガファック F - 177 (大日本インキ化学工業 (株) 製のフッ素系界面活性剤) 0.04 g をそれらの塗布液に添加し、実施例 1 と同じアルミニウム板に塗布液量が  $24 \text{ ml/m}^2$  になるようバー塗布した。その後、 $100^{\circ}\text{C}$ 、1 分間加熱乾燥させ、乾燥塗布量約  $1 \text{ g/m}^2$  のインキ受容層を有するアルミニウム基板を作製した。そして、これらの基板の上に実施例 1 と同じ親水層を塗布し、さらにその上に実施例 6 と同じオーバーコー

ト層を塗布して感熱性平版印刷用原板を得た。これら原板を実施例 1 と同様に露光し、ハリス印刷機で印刷したところ、それぞれ 10,000 部の汚れのない良好な印刷物が得られた。

## 【0080】

## 実施例 12～14

実施例 1 のインキ受容性層塗布液を下記の塗布液に代えて、光熱変換剤を含むインキ受容性層を有す基板を作製した。

(インキ受容性層塗布液処方 2)

N-(p-アミノスルホニルフエニル)メタクリルアミド共重合体

(実施例 1 と同じもの) 3 g

シアニン染料 0.3 g

ガンマーブチロラクトン 9.5 g

乳酸メチル 3 g

メチルエチルケトン 22.5 g

プロピレングリコールモノメチルエーテル 22 g

シアニン染料は、実施例 12 では本明細書記載の (I-36)、実施例 13 では本明細書記載の (I-37)、実施例 14 では本明細書記載の (I-38) を用いた。

## 【0081】

このインキ受容層を有す基板上に実施例 5 と同じ親水層を乾燥塗布量約  $1.5 \text{ g/m}^2$  で塗布した。さらにその上に実施例 6 と同じオーバーコート層を塗布して感熱性印刷用原板を作製した。この原板を実施例 1 と同じプレートセッターで  $400 \text{ mJ/cm}^2$  のエネルギーで露光し、実施例 1 と同様にハリス印刷機で印刷したところ、それぞれ 25,000 部の汚れのない良好な印刷物が得られた。

## 【0082】

## 実施例 15

実施例 5 の感熱性印刷用原板上に、下記処方のオーバーコート層を乾燥塗布重量約  $0.6 \text{ g/m}^2$  塗布して感熱性印刷用原板を得た。

(オーバーコート層処方 2)

ポリアクリル酸（重量平均分子量 2 5, 0 0 0）	1. 0 g
ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル	0. 0 2 5 g
本明細書記載のシアニン染料（I - 3 1）	0. 2 g
水	1 9 g

この原板を実施例 1 と同じプレートセッターで  $400 \text{ mJ/cm}^2$  のエネルギーで露光した。次いで原板をハリス印刷機で実施例 1 と同様に印刷したところ、2 5, 0 0 0 部の良好な印刷物が得られた。

【0 0 8 3】

実施例 1 6

実施例 1 のアルミニウム板の代わりに厚さ 0. 2 mm のポリエチレンテレフタレートフィルムを用いた。その他はすべて実施例 1 と同様にして感熱性平版印刷用原板を得た。この原板を実施例 1 と同様にして露光したのちハリス印刷機に取付け印刷したところ、1 0, 0 0 0 部の汚れのない良好な印刷物が得られた。

【0 0 8 4】

実施例 1 7

実施例 1 のインキ受容層を塗布した基板の上に、下記処方の親水層を塗布し、1 0 0 °C、1 分間乾燥させ、約  $1 \text{ g/m}^2$  の乾燥塗布重量を有する 3 次元架橋した親水層を得た。

（親水層用塗布液処方）

ポリ-2-ヒドロキシエチルメタクリレートの 1 0 重量%エチレングリコールモノメチルエーテル溶液（実施例 1 と同じ）	1 g
メタノールシリカ 3 0 %メタノール溶液（実施例 1 と同じ）	3 g
アミノプロピルトリエトキシシラン	0. 0 5 g
本明細書記載のシアニン染料（I - 3 4）	0. 1 3 g
メタノール	1 6 g

更に、この上に実施例 6 のオーバーコート層を設け感熱性平版印刷用原板を得た。この原板を実施例 1 と同様に露光し、ハリス印刷機で印刷したところ、2 0, 0 0 0 部の汚れのない良好な印刷物が得られた。

【0 0 8 5】

## 実施例 18

実施例 1 と同じアルミニウム板上に、下記組成のインキ受容性層用塗布液を  $20 \text{ ml/m}^2$  になるよう塗布し、 $100^\circ\text{C}$ 、1 分間乾燥させ、乾燥塗布重量約  $0.6 \text{ g/m}^2$  のインキ受容層を有するアルミニウム基板を作成した。

(インキ受容性層用塗布液処方)

N-(p-アミノスルホニルフェニル)メタクリルアミド/メタクリル酸メチル/アクリロニトリル/2-ヒドロキシエチルメタクリレート

(40/10/30/20 重量%共重合体) 3 g

エチレングリコールモノメチルエーテル 50 g

メチルエチルケトン 47 g

【0086】

次いで、下記のように調製した親水層塗布液をインキ受容性層の上にバーを用いて塗布し、 $100^\circ\text{C}$ 、5 分間乾燥させ乾燥塗布重量約  $2 \text{ g/m}^2$  の親水層を設けた。

(親水層塗布液の調製)

テトラエトキシシラン 18 g、エタノール 32 g、純水 32 g 及び硝酸 0.02 g をビーカーに入れ、室温下 1 時間攪拌させゾル液を作成した。このゾル液 3 g、ポリビニルアルコール (商品名 PVA 117: クラレ (株) 製) の 10% 水溶液 4 g、コロイダルシリカ 20% 水溶液 (商品名 スノーテックス C: 日産化学 (株) 製) 8 g、本明細書記載のシアニン染料 (I-33) 0.10 g、純水 8 g 及びポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル 0.04 g を混合した。

次に、この親水層上に実施例 6 と同じオーバーコート層を設け感熱性平版印刷用原板を得た。この原板をカナダ CREO 社の 40W トレンドセッター (40W の 830 nm 半導体レーザーを搭載プレートセッター) に取付け、 $600 \text{ mJ/cm}^2$  のエネルギーを照射した。露光した印刷版をハリス印刷機に取付け印刷したところ、40,000 部の汚れのない良好な印刷物が得られた。

【0087】

## 実施例 19~22

実施例 18 のポリビニルアルコール 10% 水溶液 4 g の代わりに、下記の親水

性樹脂を用いた。

実施例 19 : 2-ヒドロキシエチルメタクリレート／アクリル酸 (70/30 重量%) 共重合体 (重量平均分子量 250、000) の 10% エチレングリコールモノメチルエーテル溶液 4 g

実施例 20 : ポリ-2-ヒドロキシエチルアクリレート (重量平均分子量 200、000) の 10% 水溶液 4 g

実施例 21 : ポリアクリル酸 (重量平均分子量 100、000) の 10% 水溶液 4 g

実施例 22 : 2-ヒドロキシエチルメタクリレート／2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸 (80/20 重量%) 共重合体 (重量平均分子量 100、000) の 10% 水溶液 4 g

実施例 22 の場合は塗布液のゲル化が早いので、この共重合体を混合後、直ちに塗布を完了させた。それ以外は実施例 18 と全て同様に、オーバーコートのある感熱性印刷用原板を作製し、露光し、印刷した。その結果、いずれの印刷版においても、40、000 部の汚れのない良好な印刷物が得られた。

【0088】

【発明の効果】

本発明によれば、従来のレーザー露光を用いるヒートモードの製版方法の欠点を解決することが出来る。すなわち、本発明の平版印刷用原板を用いることにより、露光後処理を行うことなくそのまま印刷機に装着して印刷することが可能であり、耐刷性に優れ、印刷汚れの発生しにくい感熱性平版印刷版用原板が得られる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 露光後、現像処理を行うことなく直接印刷機に装着して印刷でき、耐刷力に優れ、印刷汚れが発生しにくい感熱性平版印刷用原板を得る。

【解決手段】 インキ受容性表面を有するか又はインキ受容層を塗布した基板上に、（１）ベリリウム、マグネシウム、アルミニウム、珪素、チタン、硼素、ゲルマニウム、スズ、ジルコニウム、鉄、バナジウム、アンチモン及び遷移金属から選択される少なくとも一つの元素の酸化物又は水酸化物のコロイド、（２）親水性樹脂及び（３）光熱変換剤を含む親水層を設けた感熱性平版印刷版用原板。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日	1990年 8月14日
[変更理由]	新規登録
住 所	神奈川県南足柄市中沼210番地
氏 名	富士写真フイルム株式会社